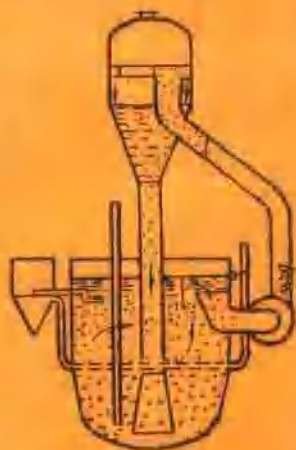


结 晶 过 程

胡维杰 宁桂玲 等编译
林 铎 程兰征 审 校



天津理工大学出版社

结 晶 过 程

胡维杰 宁桂玲 董泉玉 韩宝华 林敏等编译
林 铎 程兰征 审校

大连理工大学出版社

结 晶 过 程

Jiejing Guocheng

胡维杰 宁桂玲等编译 林铎 程兰征审校

大连理工大学出版社出版发行 (出版社登记证[辽]第16号)

(邮政编码:116024)

大连理工大学印刷厂印刷

开本:787×1092 1/32 印张:11 $\frac{5}{16}$ 字数:244千字

1991年6月第1版 1991年6月第1次印刷

印数:0001—1000

责任编辑:刘新伟

封面设计:姜严军

责任校对:经 耕

ISBN 7-5611-0371-9/TQ·9

定价:3.10元

译 者 序

《结晶过程》一书系英国 Butterworths 图书发行有限公司出版的化学工程丛书之一。由英国伦敦大学学院 (University College London) 教授哲学科学博士 J. W. 穆林 (Mullin) 撰写。穆林教授在从事化学工程研究中, 使结晶过程从工程技术上升为科学方面做出了重要的贡献, 如晶粒衡算、不稳态操作、悬浮结晶器的设计等, 使结晶过程成为化学工程学的一个重要单元。由于这些成就, 他曾多次被推选为国际结晶过程会议的主持人、会议的主席及会议论文集的主编, 经常撰写这一领域的进展综述性文章。

本书是结晶过程的权威专著, 第一版出版后, 作者又全面修改并加以补充进行再版。本书系统阐述了结晶过程的基础, 包括结晶机理、结晶动力学、结晶技术、操作、设计原理等等。可供从事结晶过程的教学、科研、设计、操作人员使用。

原书第一章到第四章为一般结晶基础知识, 如晶体形态、溶解与溶解度、物性与热学性质、相平衡等, 这些在国内已出版的结晶化学、相图等书中均可见到, 故译本从略。将原书第五章至第十一章依次改成为译本的第一章至第七章。译文分工如下: 第一章董泉玉, 第二章韩宝华, 第三、四章胡维杰, 第五、六章林敏, 第七章宁桂玲。译本末有两篇附录, 其一, 选自

天津大学客座教授 M. A. Larson 的《工业结晶进展》，其二《结晶过程进展》由译者汇编国内外最新有关资料而成。全书由林铎、程兰征审校。

限于译者水平，错误在所难免，请批评指正。

译者

1990 年 2 月

原序(第二版)

自本书第一版问世以来,十年已经过去了。在这期间,结晶过程的科学与技术吸引了各方面的注意与研究,有了广泛的进展。从公开出版物来看,科学的各个分支中,结晶过程尤其活跃。据估计,1970年,与结晶有关的论文发表了10000多篇,而在1960年,发表论文不足2000篇。

本书第二版完全重写并增补更新。每章都补充了新资料,且新增加了两章。第一章至第四章(晶体形态、溶解与溶解度、物性与热学性质、相平衡)改动相对较少(以上四章译本中均删去,译者注)。第五章(结晶过程机理)完全重写,第六章(结晶过程动力学)也重写了。这两章作为结晶过程的科学入门,详细地阐述了近期该领域中迅速发展的研究工作。第七、八、九章(结晶过程技术、工业结晶过程及结晶设备)涉及结晶单元的过程与设备,整章重写并概括了工艺上最新的发展。第十章(结晶器的操作与设计)是完全新增的,从晶体粒数衡算概念出发,探讨晶体粒度分布技术的最新进展,针对结晶器基础设计来阐述。第十一章(晶体的粒度分类)是前一章重要的扩充,几乎全部是讨论筛分及过筛问题,并涉及其他分类技术,对流体颗粒悬浮也作了较细的叙述,这些内容在有搅拌及流化床结晶器中特别有用。本版仍然保持与第一版相同的目

的,首先是为化学工程师及过程化学家而编写的。修改和补充部分反映了近代化学工业的发展并考虑到更新的研究趋势的需要。

读者对第一版的反映是十分满意的,作者很感谢他们不厌其烦的来信,许多有益的建议已在新版本中被采纳。我深深地感谢过去和现在伦敦大学学院我们研究组的研究生及其他成员,通过种种途径对第二版内容所做的许多贡献。特别感谢我的同事 Alvin W. Nienow 博士及 John Garside 博士诸多很好的建议与有益的探讨,也感谢 Valerie H. Potter 小姐、Jean S. Whitehouse 女士与 Rae Schupack 小姐她们为本书做了艰苦的打字工作。

再一次感谢我的妻子经常的鼓励与富有成效地校核与整理最后的手稿。

J. W. Mullin

于伦敦

原序(第一版)

在化学工程领域中,结晶过程是最古老的单元操作。例如,食盐就是人类开化以来用结晶操作获得的。今天,在化学工业中,固体产品的制造、精制或回收很少不应用(甚至多次用)结晶过程。结晶过程除了是从不纯溶液中分离出纯固体产品的最好、最便宜的方法外,还使这种最终产品具有许多良好物性:如均匀的粒度、易滚动、便于运输、包装等特点,它们还具有诱人的外观,而这些往往成为市场商品十分重要的条件。

结晶过程的工业应用,并不仅限于纯固体产品的生产,近年来在室温下液体物质的提纯也大规模应用了结晶技术。例如,长期以来以蒸馏为主要操作的石油工业,也开始转而注意把低温结晶过程来作为难处理的液态烃混合物的分离方法。

颇为奇怪的是关于论述结晶过程实践、探讨其重要性以及工业广泛应用的书籍很少,事实上这样的英文书一本也没有。如此不引人注意的一个原因是结晶过程技术性多于科学性。在过去的年代里,无疑地存在这样的事实,会设计并能操作一台结晶机的人,却不一定都能掌握其中奥妙。但今天不能否认,与此技术相应的科学原理的发现已经是很可观了。

尽管近年来结晶过程有很大的进展,但很多事实证明:将结晶视为与所结晶的具体物质的个性分开的通用过程仍有困

难。这样的状态与几十年前蒸馏领域存在的问题有相似之处。当时煤焦油、酒精、原油这类产品的分离，各有各自独立的特殊技术，还没有寻找到其中相关的共性。一直到公认的关键因素找到，蒸馏设计方法统一到以工作体系相平衡物性(曲线)为依据以后，蒸馏始从技术上升为“科学”的转变过程才得以实现。

今天对结晶过程问题统一处理的趋势正在逐渐增长。但结晶过程要结束单元操作落后的状况，仍然有一段路程，需要有更多的数据，特别是在实际应用方面。虽然现在发表的技术文献较多，但公开出版真正有用的信息仍然是不多的。从工业过程中获得大量丰富的知识与实验(多数是经验)，除了没有价值的外，本书都加以收集与整理。

本书的目的在于概括论述结晶过程较重要方面的理论与实践，把相近课题编排在一起。本书力求满足过程化学家和工程师的需要，同时也使研究化学工程及化学工艺的大学生感兴趣，其中许多技术与操作是参考特殊过程与工业资料叙述的，尽可能使主题概念化，其目的在于强调结晶过程单元操作的特征，那些新型的近期开发的过程方法，即使尚未在大型的结晶生产工业设备中采用，也加以特别重视并予以介绍。

著者感谢“化学工程实践”作者允许本书采用了他们十二卷本丛书中第6卷的一些资料与插图。也感谢 M. B. Donald 教授，他第一个建议我写这个课题。还要感谢过去和现在的同事们就这部著作同我进行的有益的探讨。藉此机会感谢我的妻子，在我撰写本书时，她有效的帮助和鼓励。

J. W. Mullin

于伦敦

目 录

译者序

原序(第二版)

原序(第一版)

第一章 结晶过程的机理	1
一、成核过程	1
1. 均相成核过程.....	2
2. 多相成核过程和次级成核过程	13
3. 旋节分解	19
二、晶体生长.....	21
1. 表面能理论	22
2. 吸附层理论	24
3. 运动学理论	30
4. 扩散理论	32
5. 扩散和反应步骤	38
6. 熔融液中的结晶过程	42
7. 晶体的形态和结构	45
第二章 结晶过程动力学	49
一、成核过程.....	49
1. 外部的影响	49

2. 均相的成核过程	52
3. 多相的成核过程	55
4. 次级成核过程	57
5. 杂质的影响	63
二、晶体的生长	64
1. 表面生长速率	64
2. 总的生长速率	70
3. 晶体生长速率的表述	74
4. 晶体尺寸的影响	76
5. 温度的影响	77
6. 杂质的影响	79
7. 结晶过程与溶解过程	83
三、传质	85
1. 传质关联	85
2. “膜”与“边界层”	87
3. 传质的推动力	90
4. 搅拌器中的传质	92
四、晶体习性的变更	94
1. 在工业中的重要性	99
第三章 结晶过程技术	104
一、从溶液中再结晶	105
二、从熔融物中再结晶	113
三、区域精制	118
四、单晶	127
第四章 工业结晶操作	135
一、冷却与蒸发	136

二、真空冷却	137
三、控制加晶种	138
四、盐析结晶	142
五、反应结晶	145
六、乳化结晶	147
七、萃取结晶	149
八、加合物结晶	152
九、冷冻脱盐	155
十、逆流分级结晶	158
十一、其他熔融结晶操作	162
十二、喷雾结晶	168
十三、升华	170
十四、洗涤与浸滤	178
十五、晶体的结块	182
第五章 结晶设备	188
一、冷却结晶器	188
1. 敞槽式结晶器	188
2. 搅拌槽和容器	189
3. 长槽式结晶器	193
4. 刮板式结晶器	197
5. 克里斯特尔冷却结晶器	199
6. 脉冲柱	200
7. 直接接触冷却	201
二、蒸发结晶器	203
1. 多效蒸发器	205
2. 强制循环蒸发器	210

3. 克里斯特尔蒸发结晶器	210
4. 空气-接触蒸发器	212
三、真空结晶器	215
1. 间歇真空结晶器	216
2. 斯温森连续真空结晶器	217
3. 斯温森导流筒折流板(DTB)结晶器	218
四、克里斯特尔真空结晶器	220
1. 湍流结晶器	222
2. 多级真空结晶器	224
3. 自流循环结晶器	224
4. 冷凝系统	225
五、结晶器的选择	225
1. 所需情况资料	227
第六章 结晶器的操作与设计	229
一、晶体粒度分布(CSD)	230
1. 粒数衡算	235
2. 分布的阶矩	239
3. 质量衡算和粒数衡算的应用	241
4. 悬浮液密度的影响	243
5. 实验和理论的研究	244
6. 粒数衡算举例	245
7. CSD 的表达	248
8. 串联式结晶器	250
9. 不稳定操作	251
10. 间歇结晶器的程序冷却	253
二、分级结晶器设计	256

1. 基本设计参数	256
2. 理想的分级床式结晶器	260
3. 设计方程式的应用	265
三、放大和操作问题	269
1. 细晶消除	272
2. 产品粒度	275
第七章 晶体的粒度分类	278
一、取样	278
二、实验室筛分	282
1. 标准筛	282
2. 微孔筛	290
3. 筛分试验	290
4. 筛分试验数据的分析	293
三、颗粒尺寸、体积和表面积	305
1. 形状因子	310
2. 平均颗粒尺寸	313
四、工业筛分	315
1. 筛子的种类	316
2. 筛选设备	317
3. 筛分能力和效率	318
五、流体颗粒悬浮	324
1. 搅拌槽	324
2. 吸入管	325
3. 流化床	326
附录一 工业结晶进展	336
附录二 结晶过程的进展	341

第一章 结晶过程的机理

若从液体和气体溶液,纯液体和纯气体中析出固体结晶相,只有体系首先达到一定的过饱和度或过冷度时才能发生。对任一结晶操作来说,达到过饱和状态是必要的,而且过饱和的程度,或者说偏离平衡饱和的程度是控制析出过程的首要因素。任一结晶操作都可认为包含有三个基本过程(步骤): (1)体系达到过饱和或过冷, (2)晶核形成, (3)晶体长大。所有这三个过程可以在结晶器内的不同部位中同时发生。当然,理想的结晶应严格控制这几个过程,但在大量悬浮晶体和循环晶体条件下通常也不能保证成核过程的完全停止。

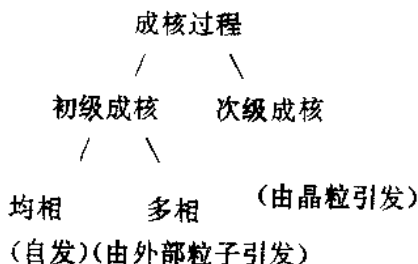
要使一个体系成为过饱和状态,可采取冷却,蒸发、加沉淀剂或让二个均相物之间发生化学反应。除过饱和外,成核过程和长大过程将在本章和下一章讨论。有关在这一领域中的现代理论和研究趋势的报导,可以在一些权威著作,近期发表的论文集和年度文献述评中见到。

一、成核过程

仅有过饱和状态是不足以使一体系开始结晶的。在晶体长大之前,溶液中必须存在一些称为结晶中心、种子、胚胎成

晶核的微小固体。成核过程可以自发发生也可以人工引发；这两种情况通常称为均相成核和多相成核。然而，无论从哪方面看，通常是不容易判断一个体系是自发成核，还是在外来的一些因素影响下成核。

直到现在，关于成核过程的定义还没有完全统一。为了避免在这一章和后续章节中的术语混淆，故在此定义是有必要的。凡在不含有晶体的均相或多相体系中发生的成核过程称为“初级成核”，而在过饱和体系有晶体存在的附近发生的成核过程称为“次级成核”。即



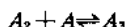
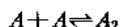
1. 均相成核过程

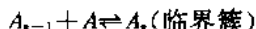
在一均相流动体系中，某一晶粒怎样具体形成是很难确切回答的。举个简单例子说明。过饱和蒸气冷凝成液体，只有在冷凝表面上，一种称作凝结核心的微小液滴出现后才有可能。然而，在微小液滴表面上蒸气压是非常高的，即使周围的蒸气是过饱和的，它们也迅速蒸发。当旧的核心蒸发后，新的核心又形成了，最后，直到由于这些核心的聚集作用或在非常高的蒸气过饱和状态下形成稳定的液滴为止。

晶核的形成是一个更困难的过程。不仅组成物分子必须聚集，以防止再溶解，而且它们也必须定位到一个固定的晶格

上去。稳定晶核中的分子数目不同,大约从十到数千个,例如,水的晶核(冰)可以含有一百多个分子。需要这么多分子同时碰撞形成一个晶核实际上是很困难的。

大多数成核过程的机理如下。以从蒸气中形成液体核心为例来说明,一个含有 n 个分子的稳定晶核是双分子反应,按下式结合而产生的。



$$\vdots$$


分子若进一步添加到临界簇上去,晶核就稳定了并继续长大。在溶液中,离子或分子也能相互作用而形成短暂的簇,最初可能形成短链或平面型的单分子层,最后建立起晶格状结构。发生的构型过程仅能在局部高过饱和区域内继续下去,而且其中许多“次级核心”不能继续长大,因为它们非常不稳定,故完全溶解。然而,如果晶核长大超过一定的临界尺寸,它可在整个液体平均状态是过饱和时达到稳定。

奥斯威(Ostwalds)提出溶液的稳定,亚稳定和不稳定状态的概念可由图 1.1 描绘。图 1.1 对涉及温度和溶液浓度的各个稳定区作了一个形象化的描绘。各种状态的能位稳定性可由一个方块或一方砖在一平面放置时的简单模拟来表示。也许这种处理问题的方法过于简单化了。方砖在各种位置的能位(势能)以重力中心离底平而基线的高度来表示。 A 和 E 的情况表明能位最低,或者说稳定性最大。 C 的情况也是一个稳定态,但能位比 A 和 E 高。方砖在没有回复到比较稳定的位置 A 或 E 时,它不能承受任何大的推动,所以,它被认为是亚